PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-056459

(43) Date of publication of application: 25.02.2000

(51)Int.CI.

G03F 7/038 H01L 21/027

(21)Application number: 10-222007

(71)Applicant: FUJITSU LTD

(22)Date of filing:

05.08.1998

(72)Inventor: KODACHI AKIKO

(54) RESIST COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist composition useful as a negative resist for ArF excimer laser beam exposure by incorporating the polymer of an $\alpha\text{--substituted}$ acrylate having a group capable of forming an intramolecular ester by lactonization in the ester part and a photoacid–generator.

SOLUTION: This resist composition contains the polymer of an α -substituted acrylate having a group capable of forming an intramolecular ester by lactonization in the ester part and the photoacid-generator, and the polymer has the repeating units of the formula, and the polymer may be a copolymer of the above-mentioned α -substituted acrylate with the other ester, thus permitting the characteristics of the resist composition to be changed in accordance with the use purpose of the resist composition. In the formula, each of R1 and R2 is a 1–6C hydrocarbon group, and it is preferred that each is an alkyl group such as methyl, ethyl, propyl, butyl, and the like; and (m) is 2, 3, or 4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-56459

(P2000-56459A)

(43)公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51) Int.Cl.7

戰別記号

FΙ

テーマコード(参考)

G03F 7/038 H01L 21/027 601

G03F 7/038

601 2H025

H01L 21/30

502R

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-222007

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

(22)出願日 平成10年8月5日(1998.8.5)

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号

(72)発明者 小太刀 明子

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD01

BE00 CB14 CB41 CB43 CB45

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 半導体集積回路等の製造において微細加工用に用いられるArFエキシマレーザ光等の短波長光での 露光を可能にするネガ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のレジスト組成物は、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つ α 置換アクリル酸エステルの重合体と、酸発生剤とを含む。この重合体は、下記の繰返し単位を持つことができる。

【化1】

(この式の R^1 、 R^2 は炭素数 $1\sim6$ の炭化水素基であり、mは $2\sim4$ の整数である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクトン化により分子内エステルを作る 基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルの重合 体と、光酸発生剤とを含むことを特徴とするレジスト組 成物。

【請求項2】 前記重合体が下式の繰返し単位を持つ、 請求項1記載のレジスト組成物。

【化1】

(この式のR1、R2 は炭素数1~6の炭化水素基であ*

(この式の R^1 、 R^2 は炭素数 $1\sim6$ の炭化水素基であり、 R^A は、水素、ハロゲン、又は炭素数 $1\sim4$ の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表 30 し、 R^B は脂環族基であり、mは $2\sim4$ の整数であり、p及びqは1以上の整数である)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路 (IC)の製造技術、特に微細加工技術に係わる。より 詳しく言えば、本発明は、微細加工におけるフォトリソ グラフィーで「ネガ型」のパターンを形成するレジスト 組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体ICは近年ますます高集積化が進み、その製造における微細加工に用いられるフォトリソグラフィーでは、露光光源はi線からもっと波長の短いKrFエキシマレーザ光(波長248nm)に移行しつつあるが、更なる微細化のために更に短波長のArFエキシマレーザ光(波長193nm)による露光が検討されている。ArFエキシマレーザ露光技術は次世代の露光技術として最有力であるが、KrFエキシマレーザ露光技術以前の波長での露光に用いられてきたレジストの樹脂材料では、エッチング耐性を与えるため分子中に含

*り、mは2~4の整数である)

【請求項3】 前記重合体がラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルの単独重合体である、請求項1又は2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記重合体がラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルとこれとは別のエステルとの共重合体である、請求項1又は2記載のレジスト組成物。

70 【請求項5】 前記ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルとは別のエステルが、エステル部に脂環族基を持つアクリル酸エステル又はα置換アクリル酸エステルである、請求項4記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記重合体が下式で表される、請求項5 記載のレジスト組成物。

【化2】

まれるベンゼン環(フェニル基)が短波長の光を吸収する特性を持つため、更に波長の短いArFエキシマレーザ光に対する透過性があまりにも低くて、露光しても光反応をレジスト層の極表面(表面に極く近い部分)でしか起こすことができず、現像によってパターン形成が行えなかった。

【0003】そこで、レジストの樹脂材料として、樹脂 骨格に有機高分子中もっとも透明性の高いアクリル骨格 を用い、エッチング耐性基として、ArFエキシマレー ザ光に対する透過率がほぼ0%になってしまい光反応が レジスト層の極表面でしか起こらない従来のフェニル基 に代えて、透過率を落とさないアダマンチル基等の脂肪 40 族基を用いたポジ型レジストが開発されている (特開平9-73173号公報)。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】これまで開発されているArFエキシマレーザ露光用レジストはポジ型レジストばかりであり、ネガ型のものはなかった。レジストを用いて実際に微細加工をする場合、加工基板段差による基板からの反射及びレジスト膜厚の違いによる露光プロファイルの劣化や、剥離時の残渣低減などを考えると、露光部の少ないネガ型レジストの方がポジ型レジストより有利な加工層もあり、ネガ型レジストも開発しておくて

必要性がある。

【0005】そこで、本発明は、ArFエキシマレーザ 露光用のネガ型レジストとして有用なレジスト組成物の 提供を目的とするものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト組成物は、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルの重合体と、光酸発生剤とを含むことを特徴とする。

【0007】本発明のレジスト組成物における重合体は、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルの単独重合体であってもよく、あるいは、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルとこれとは別のエステルとの共重合体であってもよい。このように本発明のレジスト組成物における重合体成分を共重合体とすることで、レジスト組成物の特性をレジスト組成物の使用目的に合わせて変えることができる。例えば、ドライエッチング耐性を付与できる構造を持つエステルとの共重合体とすることで、本発明のレジスト組成物をドライエッチングを伴う半導体IC製造工程で有利に使用可能なものとすることができる。

【0008】重合体がこのような共重合体である場合、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルとは別のエステルは、好ましくはエステル部に脂環族基を持つアクリル酸エステル又はα置換アクリル酸エステルである。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物で用いられるラクトン化により分子内エステルを作る基をエステ 30 ル部に持つα置換アクリル酸エステルの重合体は、下式の繰返し単位を持つことができる。

[0010]

[化3]

【0011】この式において、 R^1 、 R^2 は炭素数 $1\sim 6$ の炭化水素基であり、mは $2\sim 4$ の整数である。好ましくは、 R^1 、 R^2 はメチル、エチル、プロピル、ブチル基等のアルキル基である。また、 R^1 、 R^2 は同じであっても異なっていてもよい。

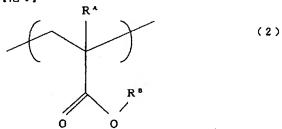
【0012】このような重合体は、エステル部にカルボ キシル基と水酸基を同時に有するので、アルカリ性の溶 液にたやすく溶解する。その一方、このような重合体は、エステル部のカルボキシル基と水酸基とが酸によりラクトン化(分子内エステル化)反応を起こしてラクトン構造を形成する。そして酸によりラクトン構造を形成した重合体は、アルカリ性溶液に溶解しにくくなる。

【0013】従って、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルの重合体を含む本発明のレジスト組成物は、露光によりこの組成物中の酸発生剤から酸が発生する前はアルカリ10 性溶液に可溶性であるが、露光後は酸発生剤から生じた酸の作用で露光部の重合体がアルカリ性溶液に不溶性となるため、露光によりネガ型パターンを形成することができ、すなわち本発明のレジスト組成物はネガ型レジストとして使用できる。

【0014】本発明のレジスト組成物で用いる重合体は、上記の式(1)の繰返し単位とこれ以外の繰返し単位を含む共重合体であってもよい。このような共重合体として、特にドライエッチング耐性を備えた部分を持つ繰返し単位を含むものを用いることは、レジスト組成物に半導体ICの製造過程で使用されるドライエッチングに対する十分な耐性を付与するのに有効である。ドライエッチング耐性を備えた部分を持つ繰返し単位の代表例は、エステル部に脂環族基を持つアクリル酸エステル又はα置換アクリル酸エステルから得られる繰返し単位であり、これは下記の式(2)で表すことができる。

[0015]

【化4】



【0016】この式中のR^A は、水素、ハロゲン(例えば塩素、臭素等)、又は炭素数1~4の置換もしくは非 置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基(例えばメチル 基、エチル基、メチロール基等)を表し、R^B は脂環族 40 炭化水素基である。

【0017】上記の式の脂環族炭化水素基R^B の例としては、次に掲げる化合物を骨格とする一価の基を挙げることができる。

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ [5.2.1.0^{2.6}] デカン及びそ の誘導体
- (6) シクロヘキサン及びその誘導体

(7) ビシクロヘキサン及びその誘導体

- (8) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体
- (9) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体

【0018】これらのうち、より好ましい脂環族炭化水 素基はアダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシ ル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカニル基な* *どであり、特に好ましいのはアダマンチル基である。

【0019】このように、ドライエッチング耐性を備えた本発明のレジスト組成物は、重合体成分として下記の一般式で表される共重合体を含む。

[0020]

【0021】この式中の R^1 、 R^2 、 R^A 、 R^B 、mは、先に説明したとおりであり、p及びqはともに1以上の整数であり、好ましくはp+qの値は共重合体の重量平均分子量が1, 000~35, 000となるような値である。

【0022】本発明のレジスト組成物の重合体を共重合体とする場合には、露光後において未露光部のアルカリ性現像液への溶解性を失わせないために、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つ α 置換アクリル酸エステルの当該共重合体中における割合を35モル%以上(すなわち共重合体において式(1)の繰返し単位の占める割合が35モル%以上)とするのが適当である。

【0023】ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルのみの重合体を用いた組成物も、ネガ型レジスト組成物として有用なものであることは言うまでもない。例えば、露光装置の評価用には、レジストパターンを形成できる限りドライエッチング耐性のないレジスト材料も使用可能であり、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つα置換アクリル酸エステルのみの重合体を用いた本発明のレジスト組成物はこのような用途において大いに活用できるものである。

【0024】本発明のレジスト組成物で使用する重合体は、単独重合体であれ共重合体であれ、有機合成の通常の手法を利用して所定のモノマーを重合させることで簡単に調製することができる。例えば、モノマーと重合開始剤を含む溶液を加熱して重合させ、生成した重合体を

溶媒から分離回収することができる。また、重合体の合成例を下記の実施例でより具体的に説明する。とは言え、そのような重合体の調製方法は周知であり、ここでこれ以上詳しく説明するまでもない。

20 【0025】本発明のレジスト組成物に含まれる重合体の分子量は、使用目的に応じて適当なものを選ぶことができる。とは言え、本発明における重合体は、単独重合体であれ共重合体であれ、重量平均分子量が1,000~35,000の範囲のものが好ましい。と言うのは、重量平均分子量が1,000未満ではレジスト膜を十分形成できないことがあり、35,000より大きな分子量では形成した膜にクラックが生じることがあるからである。

【0026】本発明のレジスト組成物は、露光された部分の重合体のアルカリ性溶液への溶解性を変化させてその部分をアルカリ性現像液に不溶性とするための成分である酸発生剤を含有する。酸発生剤としては、露光により(すなわち、ArFエキシマレーザ光を含めた放射線の照射により)酸を生じる物質であって、生じた酸が上述のラクトン化を促進するのに有効な任意の物質を利用可能である。実際問題としては、レジスト材料の分野において一般に使用されている物質のうちから適宜選択したものを使用することができ、一例として次に掲げる式(4)~(8)で表されるような各種の酸発生剤を挙げることができるが、本発明の酸発生剤はこれらに限定されるものではない。

[0027]

[化6]

特開2000-56459

7

$$R \longrightarrow S^+ \qquad X^-$$
(4)

式中のX=PFa. SbFa. CFaSOa

$$R = H -$$
, $CH_3 -$, $CH_3O -$,

(5)

$$t - C_4H_0 -$$

20

【0028】 【化7】

$$\begin{array}{c|c}
\circ & \circ \\
\hline
\circ & \circ \\
\hline
\end{array}$$

*【化8】

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

式中のX=PF。、SbF。、CF3SO3

[0030]

式中のX=PF6, SbF6, CF3SO3

$$R - O - \stackrel{\text{if}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}{\overset{\text{g}}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}}{\overset{\text{g}}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}}{\overset{\text{g}}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{\text{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{\overset{g}}{\overset{g}}{\overset{g}}}{$$

$$N - 0$$

[0031]

【化10】

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & O \\$$

【0032】酸発生剤は、本発明のレジスト組成物に重合体成分の重量を基準として1~20重量%の割合で含まれるのが好ましい。酸発生剤が重合体の1重量%に満たない場合には露光により発生する酸が不足するため思いどおりのパターン形成ができず、20重量%を超える酸発生剤を用いると重合体成分の含有量が相対的に少なくなりレジスト膜の特性にとって不利である。

【0033】本発明のレジスト組成物は、一般のレジス ト材料と同様のやり方で使用することができる。より具 体的に言えば、適当な溶媒に溶解した溶液をレジストパ ターンを形成しようとする基板の表面に塗布し、次いで **塗布溶媒を蒸発させてレジスト被膜を形成後、露光及び** 現像して所定のレジストパターンを形成することができ る。溶媒としては、例えばシクロヘキサノン、プロピレ ングリコールメチルエーテルアセテート (PGME A)、乳酸エステル等の有機溶媒を挙げることができる が、溶媒はこれらに限定されない。露光には、ArFエ キシマレーザ光のように極めて短い波長の光源を使用す るのが、微細レジストパターンの形成に有利である。と は言え、このほかの波長の光源を使用しても差し支えな い。現像には、アルカリ性現像液を使用することがで き、代表的なアルカリ性現像液を挙げると、テトラメチ ルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH)、テト ラブチルアンモニウムハイドロオキサイド (TBA H)、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド *30

* (TEAH)、テトラプロピルアンモニウムハイドロオ キサイド (TPAH) などの水溶液である。

[0034]

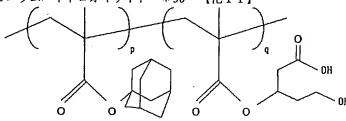
たない場合には露光により発生する酸が不足するため思 【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する。 いどおりのパターン形成ができず、20重量%を超える 10 言うまでもなく、本発明はこれらの例に限定されるもの 酸発生剤を用いると重合体成分の含有量が相対的に少な ではない。

【0035】 [実施例1] この例では、本発明のレジスト組成物の基剤樹脂の調製を説明する。

【0036】1、4-ジオキサン中で、アダマンチルメ タクリレートと3ーヒドロキシ-1-メチルカルボキシ ルプチルメタクリレートを3:7のモル比で混合し、3 重量%の溶液としてナス型フラスコに仕込んだ。このフ ラスコ中に、ラジカル重合開始剤であるN, N'ーアゾ ビスイソプチロニトリル (AIBN) を総モノマーモル 20 数の1モル%添加し、撹拌しながらフラスコを80℃の オイルバスに8時間浸漬した。8時間後、フラスコをオ イルバスから取り出して室温に戻るまで放置し、フラス コ内容物を大量のジエチルエーテルに投入して、生じた 沈殿物を濾別・回収して乾燥させた。乾燥後の沈殿物を 再度テトラヒドロフラン (THF) に溶かして溶液化 し、この溶液を大量のジエチルエーテルに投入して、生 じた沈殿物を濾別・回収して更に十分乾燥させたとこ ろ、下式

[0037]

【化11】



(式中のp:q=1:1)

【0038】で表されるアダマンチルメタクリレートと 4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルブチルメタク リレートの1:1の共重合体樹脂が収率34重量%で得られた。この樹脂組成の決定は、¹³CーNMRを用いて行った。また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したこの樹脂の重量平均分子量(Mw)は3,400(分散度2.24)であった。

【0039】 [実施例2] 実施例1の3-ヒドロキシー1ーメチルカルボキシルブチルメタクリレートを4-ヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチルメタクリレートに替えたことを除いて、実施例1を反復した。下式【0040】

【化12】

(式中のp:q=1:1)

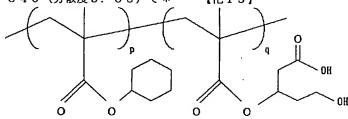
【0041】で表されるアダマンチルメタクリレートと4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチルメタクリレートの1:1の共重合体樹脂が収率23重量%で得られた。この樹脂組成の決定は、¹³C-NMRを用いて行った。また、GPCにより測定したこの樹脂の重量平均分子量(Mw)は2,840(分散度3.08)で*

*あった。

【0042】〔実施例3〕実施例1のアダマンチルメタクリレートをシクロヘキシルメタクリレートに替えたことを除いて、実施例1を反復した。下式

[0043]

【化13】



(式中のp: q=60:40)

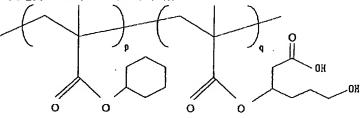
【0044】で表されるシクロヘキシルメタクリレートと3ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルブチルメタクリレートの60:40の共重合体樹脂が収率42重量%で得られた。この樹脂組成の決定は、¹³CーNMRを用いて行った。また、GPCにより測定したこの樹脂の重量平均分子量(Mw)は5,430(分散度2.56)であった。

※クリレートと3ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシル ブチルメタクリレートを、シクロヘキシルメタクリレー トと4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチル メタクリレートに替えたことを除いて、実施例1を反復 した。下式

[0046]

【化14】

【0045】 [実施例4] 実施例1のアダマンチルメタ※



(式中のp:q=60:40)

【0047】で表されるシクロヘキシルメタクリレートと4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチルメタクリレートの60:40の共重合体樹脂が収率38重量%で得られた。この樹脂組成の決定は、¹³CーNMRを用いて行った。また、GPCにより測定したこの樹脂の重量平均分子量(Mw)は3,150(分散度2.8

7) であった。

【0048】 (実施例5) 基剤樹脂として実施例1で調製したアダマンチルメタクリレートと3ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルブチルメタクリレートとのモル組成比1:1の共重合体樹脂を用いて、レジスト組成物50 を調製した。この共重合体樹脂に、光酸発生剤として、

下式 【0049】 【化15】

【0050】で表されるみどり化学株式会社より市販さ れているTPS-105を樹脂の2重量%添加し、これ をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (P GMEA)に溶解させて、樹脂量が15重量%のレジス ト溶液を調製した。このレジスト溶液をヘキサメチルジ シラザン(HMDS)により密着性強化したシリコンウ エハーにスピンコーティングし、100℃のホットプレ ートにより60秒間ベークして塗布溶媒を蒸発させて、 厚さ0. 50μ mのレジスト層を形成した。このウエハ 20 ーをArFエキシマレーザステッパ (NA=0.55) によりレチクルを介して選択露光してレジスト層に電子 回路パターンを焼付け、露光後すぐに80℃のホットプ レートにて120秒間ベークした。ベーク後のウエハー を27℃の2.38重量%テトラメチルアンモニウムハ イドロオキサイド (TMAH) 水溶液に120秒間浸漬 して現像し、その後水洗、乾燥させたところ、露光部分 が回路パターンとして残り、調製した組成物がネガ型レ ジストとして機能することが確認された。このネガ型レ ジストの最小解像線幅は露光量12mJ/cm²で0. 17μmであった。

【0051】 [実施例6] 光酸発生剤を下式 【0052】

【化16】

【0053】で表されるみどり化学株式会社より市販されているTPS-103に替えたことを除き、実施例5を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量 $10\,\mathrm{mJ/cm^2}$ で $0.17\,\mu\,\mathrm{m}$ のネガ型レジストパターンが形成できた。

0., 0 0

【0054】〔実施例7〕基剤樹脂として実施例2で調製したアダマンチルメタクリレートと4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチルメタクリレートとのモル組成比1:1の共重合体樹脂を用いたことを除いて、実施例5を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量8mJ/cm²で0.17μmのネガ型レジストパターンが形成できた。

14

【0055】 [実施例8] 光酸発生剤をみどり化学株式会社より市販されているTPS-103に替えて実施例 7を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量7.2m J/cm^2 で0.17 μ mのネガ型レジストパターンが形成できた。

【0056】 [実施例9] 基剤樹脂として実施例3で調製したシクロヘキシルメタクリレートと3ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルブチルメタクリレートとのモル組成比60:40の共重合体樹脂を用いたこと、及び2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH) 水溶液への浸漬時間を30秒としたことを除き、実施例5を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量6mJ/cm²で0.175μmのネガ型レジストパターンが形成できた。

【0057】 [実施例10] 光酸発生剤をみどり化学株式会社より市販されているTPS-103に替えて実施例9を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量4.8 mJ/cm^2 で0.17 μ mのネガ型レジストパターンが形成できた。

【0058】 [実施例11] 基剤樹脂として実施例4で調製したシクロヘキシルメタクリレートと4ーヒドロキシー1ーメチルカルボキシルペンチルメタクリレートと30 のモル組成比60:40の共重合体樹脂を用いたこと、及び2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液への浸漬時間を30秒としたことを除いて、実施例5を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量5.5mJ/cm²で0.16μmのネガ型レジストパターンが形成できた。

【0059】 [実施例12] 光酸発生剤をみどり化学株式会社より市販されているTPS-103に替えて実施例11を繰り返したところ、最小解像線幅が露光量3. $9mJ/cm^2$ で0. $17\mu m$ のネガ型レジストパターンが形成できた。

[0060]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 ArFエキシマレーザ露光でネガ型レジストパターンを 形成できるレジスト組成物の利用が可能になり、これま で以上の微細加工の要求される高集積化の進んだ次世代 半導体 I C の製造に資するところ大である。